

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-172951

(43)Date of publication of application : 26.06.1998

(51)Int.CI. H01L 21/304  
H01L 21/304(21)Application number : 09-287905 (71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
(22)Date of filing : 03.10.1997 (72)Inventor : YAMASAKA MIYAKO

(30)Priority

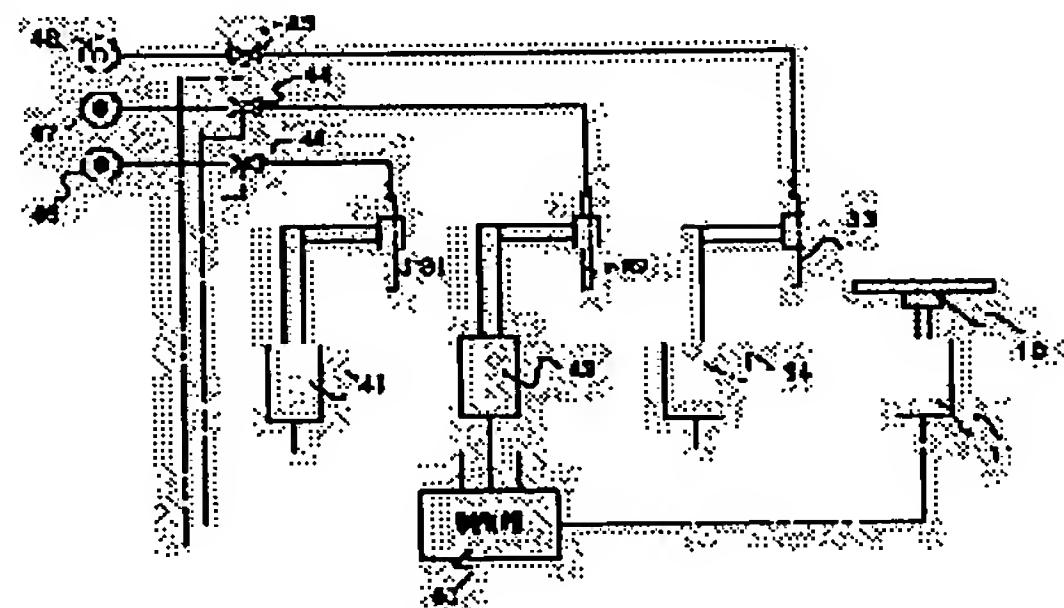
Priority number : 08284633 Priority date : 07.10.1996 Priority country : JP

## (54) LIQUID PROCESSING METHOD AND DEVICE THEREFOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To process with chemical the surface of a body to be processed, to clean and dry it and to reduce particle contamination, by supplying inert gas from the center of the surface of the processed body to the periphery so as to dry it while the processed body is rotated.

**SOLUTION:** An N2 gas supply nozzle 33 is connected to an N2 gas supply source 48 through a bulb 45. Then, N2 gas is supplied to the N2 gas supply nozzle 33 by the supply means of a compressor and the like. It is constituted to be supplied (injected) to a wafer W. In such a case, the cooling means of N2 gas is provided between the N2 gas supply source 48 and the N2 gas supply nozzle 33, and the temperature of injected N2 gas is set to the low temperature of 2-10° C, for example. Thus the rate of the chemical reaction becoming the cause of the water mark can be reduced by cooling the N2 gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.12.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3691227

[Date of registration] 24.06.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-01392

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 23.01.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-172951

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

(51) Int.Cl.<sup>\*</sup>

識別記号  
351  
361

FI  
H01L 21/304

351S  
361H

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-287905

(22)出願日 平成9年(1997)10月3日

(31)優先権主張番号 特願平8-284633

(32)優先日 平8(1996)10月7日

(33)優先権主張国 日本(JP)

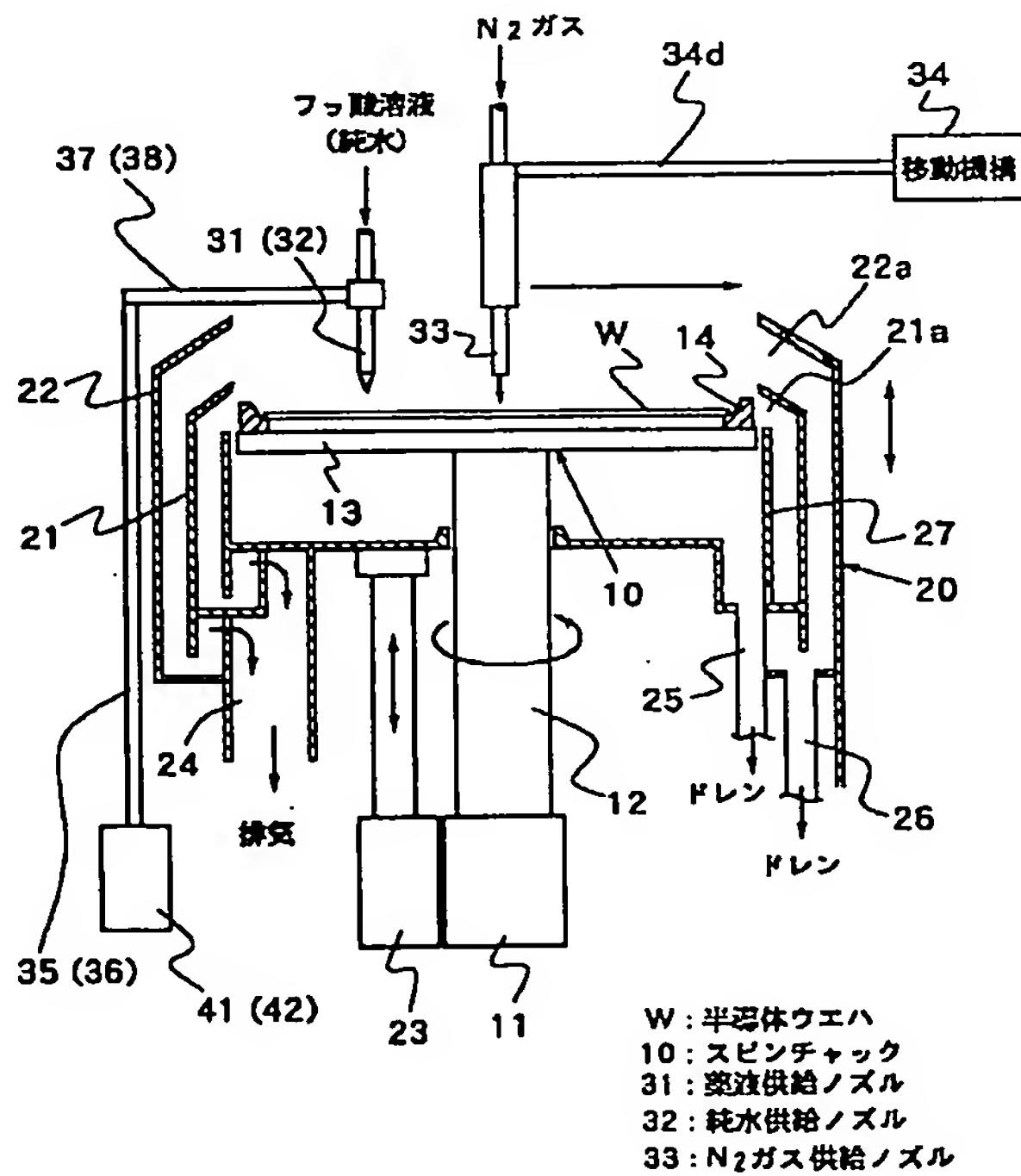
(71)出願人 000219967  
東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂5丁目3番6号  
(72)発明者 山坂 都  
山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン九州株式会社プロセス開発センター  
一内  
(74)代理人 弁理士 中本 菊彦

(54) 【発明の名称】 液処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 洗浄処理された後の被処理体の表面に残存するウォーターマークを除去し、パーティクルの発生を低減すること。

【解決手段】 スピンチャック10にて保持される半導体ウエハWを回転させながら半導体ウエハWの表面に純水を供給して洗浄した後、半導体ウエハWを回転させながら半導体ウエハWの中心から外周に向かってN<sub>2</sub>ガスを供給して乾燥することにより、半導体ウエハW表面に残存するウォータマークを除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 回転保持手段にて保持される被処理体を回転させながら被処理体の表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、

上記被処理体を回転させながら被処理体の表面の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して乾燥する工程と、を具備することを特徴とする液処理方法。

【請求項2】 回転保持手段にて保持される被処理体を回転させながら被処理体の表面に薬液を供給して薬液処理する工程と、

上記被処理体を回転させながら被処理体の表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、

上記被処理体を回転させながら被処理体の表面の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して乾燥する工程と、を具備することを特徴とする液処理方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の液処理方法において、

上記被処理体の回転中に、不活性ガス供給手段を被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動させながら不活性ガス供給手段から被処理体の表面に不活性ガスを供給して乾燥することを特徴とする液処理方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載の液処理方法において、

上記被処理体の表面に洗浄液を供給した後、上記被処理体に不活性ガスを供給する前に、上記被処理体を回転して洗浄液を振り切るようにしたことを特徴とする液処理方法。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載の液処理方法において、

上記被処理体の回転を加速させながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させ、不活性ガス供給手段から上記被処理体の表面に不活性ガスを供給することを特徴とする液処理方法。

【請求項6】 請求項5記載の液処理方法において、上記被処理体の回転加速の開始と不活性ガス供給手段のスキャン移動の開始とを実質的に同時とし、上記不活性ガス供給手段のスキャン移動中に上記被処理体の回転加速を終了させるようにしたことを特徴とする液処理方法。

【請求項7】 請求項5記載の液処理方法において、上記被処理体の回転加速の開始と不活性ガス供給手段のスキャン移動の開始とを実質的に同時とし、上記被処理体の回転加速を終了させた後、被処理体を一定速度で回転させているときに不活性ガス供給手段のスキャン移動を終了させるようにしたことを特徴とする液処理方法。

【請求項8】 請求項1、2又は3記載の液処理方法において、

上記被処理体を実質的に一定速度で回転させながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させ、不活性ガス供給手段から上記被処理体の表面に不活性ガスを供給すること

を特徴とする液処理方法。

【請求項9】 請求項3記載の液処理方法において、不活性ガス供給手段のスキャン移動を被処理体の外周端面部より手前の位置で停止することを特徴とする液処理方法。

【請求項10】 請求項1、2又は3記載の液処理方法において、

不活性ガス供給手段のガス吹出口を被処理体の表面に対して傾け、不活性ガス供給手段がスキャン移動しようとする方向に不活性ガスを供給しながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させることを特徴とする液処理方法。

【請求項11】 被処理体を保持する回転可能な回転保持手段と、

上記被処理体の表面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段と、

上記被処理体の表面に不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段と、

上記不活性ガス供給手段を上記被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動する移動機構と、を具備することを特徴とする液処理装置。

【請求項12】 被処理体を保持する回転可能な回転保持手段と、

上記被処理体の表面に薬液を供給する薬液供給手段と、上記被処理体の表面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段と、

上記被処理体の表面に不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段と、

上記不活性ガス供給手段を上記被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動する移動機構と、を具備することを特徴とする液処理装置。

【請求項13】 請求項11又は12記載の液処理装置において、

上記回転保持手段の回転と、不活性ガス供給手段のスキャン移動とを、制御手段からの信号に基づいて制御することを特徴とする液処理装置。

【請求項14】 請求項11又は12記載の液処理装置において、

上記不活性ガス供給手段のガス吹出し口を、不活性ガス供給手段のスキャン移動方向に向けて傾斜してなる、ことを特徴とする液処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、例えば半導体ウエハ等の被洗浄体を回転しながら薬液処理、洗浄処理及び乾燥処理を行う液処理方法及びその装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体デバイスの製造工程においては、例えば半導体ウエハ（以下にウエハという）や液晶ディスプレイ（LCD）基板等の被処理体の表面に

付着したパーティクルや大気との接触により形成された自然酸化膜を除去するために洗浄処理が行われる。被処理体を洗浄する方法の一つとして、一般にスピンドル型の装置を用いた枚葉式の洗浄方法が知られている。

【0003】上記スピンドル型の洗浄方法では、被処理体を回転保持手段であるスピンドルチャックに保持して回転させながら被処理体の表面に例えばフッ酸溶液等の薬液を供給し、次いで洗浄水例えば純水を供給した後、スピンドル乾燥させるようにしている。そして、被処理体を乾燥させる工程では、スピンドルにより純水を吹き飛ばすことに加えて不活性ガス例えば窒素( $N_2$ )ガスを被処理体の表面に吹き付けて乾燥を促進することも行われている(特開平7-37855号公報参照)。この特開平7-37855号公報に記載の技術は、被処理体であるウエハを洗浄液で洗浄した後、ウエハを回転させてウエハ表面上の洗浄液が充分減少した後、ウエハ表面の中心部に $N_2$ ガスを噴射して乾燥を行う技術である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、被処理体の乾燥性能の指標として、通常ウォータマークと称される乾燥不良による“水跡”がどれだけ発生しているかということが挙げられるが、従来の洗浄方法では、ウォータマークの発生が避けられなかった。図14に示すように、被処理体例えばウエハW表面をフッ酸で処理する場合、まず、図14(a)に示すように、ウエハWをスピンドルチャック1にて保持して回転させながらノズル2からフッ酸溶液AをウエハW表面に供給し、次いで図14(b)に示すように、ノズル3から純水Bを供給して表面をリシスし、遠心力により純水Bを弾き飛ばす。このときの純水Bの一部が図14(c)に示すように、ウエハW表面に残存し、図14(d)に示すように、ウォータマーク4として残る。

【0005】このように、ウォータマーク4が発生する要因としては、水が乾燥して行くと最後には球状になり、これが表面張力でウエハW表面上に残り、水と空気中の酸素とウエハW表面のシリコンとが反応して $H_2S$ ・ $O_3$ が生成され、この反応生成物が析出して、あるいは純水中に含まれる極く微量のシリカ( $SiO_2$ )が析出してウォータマークになる。

【0006】特に、フッ酸処理の場合には、ウエハW表面の $SiO_2$ が除去されて $Si$ が露出するので、反応が起こり易い。また、図15(a)及び(b)に示すように、ウエハW表面がポリシリコン等の疎水性膜で凹部5がある場合には、水が球状になって残り易く、水が飛びにくくなり、ウォータマークとして一層残り易くなる。

【0007】また、乾燥工程時に、 $N_2$ ガスをウエハWの中心に供給する方法においては、 $N_2$ ガスによって水の残存を少なくすることができるが、上述したようにウエハW表面がポリシリコン等の疎水性膜で凹部5があるため、ウォータマークを完全に除去するに

は至っていないのが現状である。

【0008】この発明は上記事情に鑑みなされたもので、被処理体の表面を薬液処理し、次いで洗浄した後、乾燥してパーティクル汚染を低減できるようにした液処理方法及びその装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためには、請求項1記載の発明は、回転保持手段にて保持される被処理体を回転させながら被処理体の表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、上記被処理体を回転させながら被処理体の表面の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して乾燥する工程と、を具備することを特徴とする。この請求項1の発明を具現化する請求項11記載の発明は、被処理体を保持する回転可能な回転保持手段と、上記被処理体の表面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段と、上記被処理体の表面に不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段と、上記不活性ガス供給手段を上記被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動する移動機構と、を具備することを特徴とする。

【0010】また、請求項2記載の発明は、回転保持手段にて保持される被処理体を回転させながら被処理体の表面に薬液を供給して薬液処理する工程と、上記被処理体を回転させながら被処理体の表面に洗浄液を供給して洗浄する工程と、上記被処理体を回転させながら被処理体の表面の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して乾燥する工程と、を具備することを特徴とする。この請求項2記載の発明を具現化する請求項12記載の発明は、被処理体を保持する回転可能な回転保持手段と、上記被処理体の表面に薬液を供給する薬液供給手段と、上記被処理体の表面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段と、上記被処理体の表面に不活性ガスを供給する不活性ガス供給手段と、上記不活性ガス供給手段を上記被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動する移動機構と、を具備することを特徴とする。

【0011】この発明において、上記被処理体を回転させながら被処理体の表面の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して乾燥できるものであれば、その構成は任意でよいが、好ましくは上記回転保持手段の回転と、不活性ガス供給手段のスキャン移動とを、制御手段からの信号に基づいて制御する方がよく(請求項13)、更に上記被処理体の回転中に、不活性ガス供給手段を被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動させながら不活性ガス供給手段から被処理体の表面に不活性ガスを供給して乾燥する方がよい(請求項3)。また、上記被処理体の表面に洗浄液を供給した後、上記被処理体に不活性ガスを供給する前に、上記被処理体を回転して洗浄液を振り切るようにする方が好ましい(請求項4)。

【0012】上記不活性ガスを供給する場合、好ましくは、上記被処理体の回転を加速させながら不活性ガス供

給手段をスキャン移動させ、不活性ガス供給手段から上記被処理体の表面に不活性ガスを供給するか（請求項5）、あるいは、上記被処理体を実質的に一定速度で回転させながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させ、不活性ガス供給手段から上記被処理体の表面に不活性ガスを供給する方がよい（請求項8）。この際、請求項5記載の液処理方法の場合は、上記被処理体の回転速度と、不活性ガス供給手段のスキャン移動の開始及び終了の時間的関係は、乾燥効率を著しく低下させない限り任意でよいが、好ましくは、上記被処理体の回転加速の開始と不活性ガス供給手段のスキャン移動の開始とを実質的に同時とし、上記不活性ガス供給手段のスキャン移動中に上記被処理体の回転加速を終了させるようとする方がよい（請求項6）。また、上記被処理体の回転加速の開始と不活性ガス供給手段のスキャン移動の開始とを実質的に同時とし、上記被処理体の回転加速を終了させた後、被処理体を一定速度で回転させているときに不活性ガス供給手段のスキャン移動を終了させる方が好ましい（請求項7）。これらの場合、不活性ガス供給手段のスキャン移動を被処理体の外周端面部より手前の位置で停止する方が好ましい（請求項9）。

【0013】また、上記不活性ガスを供給する場合は、不活性ガス供給手段のガス吹出口を被処理体の表面に対して傾け、不活性ガス供給手段がスキャン移動しようとする方向に不活性ガスを供給しながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させてもよい（請求項10又は請求項14）。

【0014】請求項1、11記載の発明によれば、被処理体を回転させながら被処理体の表面に洗浄液を供給して薬液を除去し、その後、被処理体を回転させながら被処理体の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して、被処理体の表面に残存する洗浄液を積極的に除去すると共に、乾燥を行うことができる。また、請求項2、12記載の発明によれば、回転保持手段にて保持された被処理体を回転させながら、被処理体の表面に薬液を供給してパーティクル等を除去し、次いで被処理体を回転させながら被処理体の表面に洗浄液を供給して薬液を除去し、その後、被処理体を回転させながら被処理体の中心から外周に向かって不活性ガスを供給して、被処理体の表面に残存する洗浄液を積極的に除去すると共に、乾燥を行うことができる。したがって、被処理体の表面の凹部に洗浄液が球状になって残存することなく速やかに除去されるので、例えば純水中のシリカの析出や反応生成物の析出が実質的に起こらなくなり、ウォータマークの発生及びパーティクルの発生を低減することができる。

【0015】また、回転保持手段の回転と、不活性ガス供給手段のスキャン移動とを、制御手段からの信号に基づいて制御することで、ウォータマークの発生及びパーティクルの発生をより一層低減することができ（請求項

13）、不活性ガス供給手段を被処理体の中心から外周に向かってスキャン移動させながら、不活性ガス供給手段から被処理体表面に不活性ガスを供給することで、被処理体表面に多少の凹凸部が存在しても満遍なく乾燥できる（請求項3）。更に、不活性ガスを供給する前に、被処理体を回転して洗浄液を振り切ることで、乾燥効率を向上させることができると共に、不活性ガスの消費量の低減が図れる（請求項4）。

【0016】また、上記被処理体の回転を加速させながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させ、不活性ガス供給手段から上記被処理体の表面に不活性ガスを供給することで、乾燥時間を短縮することができると共に、乾燥効率を向上させることができる（請求項5、6、7）。あるいは、例えば上記被処理体を実質的に一定の低速度で回転させながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させ、不活性ガス供給手段から上記被処理体の表面に大きな噴射速度で不活性ガスを供給することにより、被処理体の表面に深い凹凸部をもつ場合でもより確実に乾燥することができる（請求項8）。

【0017】更に、不活性ガス供給手段のスキャン移動を被処理体の外周端面部より手前の位置で停止することにより、被処理体の周囲にむやみに不活性ガスを吹き付けることがなくなり、したがって、パーティクルを巻き上げる虞れを解消できる（請求項9）。

【0018】また、不活性ガス供給手段のガス吹出口を被処理体の表面に対して傾け、不活性ガス供給手段がスキャン移動しようとする方向に不活性ガスを供給しながら不活性ガス供給手段をスキャン移動させることにより、傾斜した不活性ガス保持手段がより効果的に被処理体表面の洗浄液を除去できるので、更にウォータマークの発生及びパーティクルの発生を低減することができる（請求項10、14）。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。この実施形態では、この発明に係る液処理装置を半導体ウエハの洗浄処理装置に適用した場合について説明する。

【0020】◎第一実施形態

図1は、この発明に係る液処理装置の第一実施形態を適用した上記洗浄装置の要部を示す断面図、図2はその概略平面図である。この洗浄装置は、被処理体であるウエハWを保持して水平面上を回転する回転保持手段例えばスピンドルチャック10と、このスピンドルチャック10及びウエハWの外周及び下方を包囲するカップ20と、ウエハWの表面に薬液例えばフッ酸溶液を供給する薬液供給手段である薬液供給ノズル31と、ウエハWの表面に洗浄液例えば純水を供給する洗浄液供給手段である純水供給ノズル32と、ウエハWの表面に不活性ガス例えば窒素（N<sub>2</sub>）ガスを供給する不活性ガス供給手段であるN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33、及びこのN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を

ウエハWの中心から外周に向かって移動する移動機構34を具備している。また、洗浄装置には、上記薬液供給ノズル31、純水供給ノズル32、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33からの薬液（フッ酸溶液）、純水及びN<sub>2</sub>ガスの供給を制御する制御部40が具備されている（図3参照）。

【0021】上記スピニチャック10は、モータ11により垂直軸の回りを回転する回転軸12の上部に装着される載置板13と、この載置板13の周縁部に周設され、ウエハWが載置板13から浮いた状態でウエハWの周縁部を保持する固定式保持部14とで構成されている。この場合、固定式保持部14は、図2に示すように、図示しない搬送手段との間でウエハWの受け渡しが可能なように周方向の一部が切り欠れている。また、ウエハWを保持するには、上記固定式保持部14以外にも揺動式保持部15、あるいはこれらの併用であってもよい。

【0022】上記固定式保持部14と揺動式保持部15とを併用した場合のスピニチャック10の拡大図を図4及び図5に示す。載置板13の周縁部の複数箇所（図4では3箇所の場合を示す）に設けられた固定式保持部14を挟むように、その両側に揺動式保持部15が設けられている。揺動式保持部15は、図5に示すように、水平支軸15dを支点にして揺動可能に形成されており、かつ水平支軸15dより下部の下端部15aは、水平支軸15dより上部の上端部15bよりも長くなるように形成されている。更に上端部15bにはウエハWと接触してこれを保持する当接部15cが設けられている。このように構成される揺動式保持部15において、スピニチャック10が回転することにより、下端部15aは遠心力の作用によって外方へ傾き、水平支軸15dを支点として上端部15bはウエハWの中心方向へ傾く。したがって、当接部15cがウエハWを押さえ付けるようにして保持することができる。

【0023】上記カップ20は、内カップ21と外カップ22よりなる二重カップ構造に構成されており、昇降手段23により昇降可能に構成されている。この場合、内カップ21及び外カップ22は、ウエハWが回転する際に飛び散った液を受け止めて排出するものであり、外カップ22の受口22aは内カップ21の受口21aの上方に位置するように形成されている。

【0024】また、内カップ21及び外カップ22は、下部側にて共通の排気路24によりカップ内雰囲気が排気されるように構成されると共に、内カップ21及び外カップ22の底部には、それぞれドレン管25、26が設けられている。更に、内カップ21の内側すなわちスピニチャック10の下方領域を包囲するように受けカップ27が設けられており、この受けカップ27の内部に溜った液は、上記ドレン管25を介して排出されるようになっている。このようにカップ20を内、外の二重構

造にすることにより、薬液（フッ酸溶液）と洗浄液（純水）とを別々に排出し回収することができる。

【0025】上記薬液供給ノズル31及び純水供給ノズル32は、それぞれ上記カップ20の外側に鉛直に設けられた回転軸35、36の上部から水平に延在する支持部材37、38により固定されている。そして、回転軸35、36は、それぞれ回転機構41、42により垂直軸回りに回転し、ノズル31、32を、先端部がウエハWの中心部付近に対向する供給位置と、外カップ22よりも外側の待機位置との間で回動させるように構成されている。

【0026】また、上記薬液供給ノズル31及び純水供給ノズル32は、図3に示すように、それぞれバルブ43、44を介して薬液供給源であるフッ酸溶液供給源46、純水供給源47に接続されており、図示しないポンプ等の供給手段によって薬液供給ノズル31、純水供給ノズル32に薬液であるフッ酸溶液あるいは純水を供給して、ウエハWに供給し得るように構成されている。

【0027】一方、上記N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33は、上記カップ20の外側に配設された移動機構34によってウエハWの中心部付近の供給始動位置と外カップ22の外側の待機位置との間を往復移動可能に構成され、ウエハWの中心から外周に向かって移動し得るように構成されている。この場合、移動機構34は、水平状態に配置されるエアーシリンダ34aにて構成されており、このエアーシリンダ34aのピストンロッド34bに装着された取付部材34cから水平に延在する支持部材34dに上記N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33が固定されている。なお、移動機構34は必ずしもシリンダである必要はなく、例えばベルト駆動あるいはボールねじ等の直線駆動機構であってもよく、あるいは、上記薬液供給ノズル31及び純水供給ノズル32の移動機構のような回転駆動機構を用いてもよい。

【0028】また、上記N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33は、図3に示すように、バルブ45を介してN<sub>2</sub>ガス供給源48に接続されており、図示しないコンプレッサ等の供給手段によってN<sub>2</sub>ガスがN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33に供給され、ウエハWに向かって供給（噴射）されるように構成されている。この場合、図示しない、N<sub>2</sub>ガスの冷却手段を、N<sub>2</sub>ガス供給源48とN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33との間に設けて、噴射されるN<sub>2</sub>ガスの温度を例えば2°C～10°Cの低い温度になるようにしてもよい。このようにN<sub>2</sub>ガスの温度を冷却することにより、ウエハWの表面のS<sub>i</sub>と、空気中の酸素、及び水とからウォータマークの要因となるH<sub>2</sub>S<sub>i</sub>O<sub>3</sub>を生成する化学反応の速度を遅くすることができるので、更に確実にウォータマークの発生を低減することができる。

【0029】上記薬液供給ノズル31、純水供給ノズル32及びN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33からの薬液（フッ酸溶液）、純水及びN<sub>2</sub>ガスの供給を制御する制御部40

は、予めメモリ部に記憶されたプログラムに従って各ノズル31、32、33の回転機構41、42及び移動機構34を制御すると共に、バルブ43、44、45を制御し得るように構成されている。

【0030】次に、上記洗浄装置を用いて行われる洗浄方法について説明する。まず、ウエハWがスピンドルチャック10の載置板13上に載置されて保持される。次いでモータ11の駆動によりスピンドルチャック10が例えば300 rpmの回転数で回転すると共に、薬液供給ノズル31が待機位置から供給位置すなわち先端部がウエハWの中心部と対向する位置間で回転し、バルブ43が開放して図6(a)に示すように、薬液供給ノズル31から例えば0.5%のフッ酸溶液Aが例えば1000ミリリットル/分の流量でウエハW表面の中心部付近に1分間供給され、ウエハW表面の自然酸化膜が除去される。このとき、カップ20は、内カップ21の受口21aがウエハWの周縁部と対向する位置となるように上昇し、図示しない排気手段により排気路24内が排気されることにより、ウエハW表面から飛散されたフッ酸溶液は、受口21aより内カップ21内に吸引されて、ドレン管25を介して回収される。

【0031】上記のようにしてウエハW表面の自然酸化膜が除去された後、薬液供給ノズル31は待機位置に後退する。この薬液供給ノズル31の後退と同時に、純水供給ノズル32が待機位置から供給位置すなわちウエハWの中心部と対向する位置間で回転し、バルブ44が開放して図6(b)に示すように、純水供給ノズル32からウエハW表面の中心部付近に純水Bが例えば1000ミリリットル/分の流量で1分間供給され、ウエハW表面がリーンされる。このとき、カップ20は昇降手段23により下降して外カップ22の受口22aがウエハWの周縁部と対向する位置におかれ、ウエハW表面から飛散された純水が受口22aより外カップ22内に吸引され、ドレン管26を介して排出される。

【0032】上記のようにしてウエハW表面に残存するフッ酸溶液を純水で置換して除去した後、純水供給ノズル32は待機位置に後退する。この純水供給ノズル32の後退と同時に、移動機構34が駆動してN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33をウエハW表面の中心部付近に移動すると共に、ウエハW表面の中心部から外周に向かって移動する。このとき、バルブ45を開放してN<sub>2</sub>ガスを例えば240リットル/分の流量で例えば5秒間供給(噴射)すると共に、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を例えば20 mm/secの速度でウエハW表面の中央部から外周に向かって移動する(図6(c)参照)。またこのとき、ウエハWの回転数は例えば最高3000 rpmに回転される。これにより、ウエハW表面上の純水は球状になることができずN<sub>2</sub>ガスによってウエハWの外周方向に押し出されて、図6(d)に示すように、ウエハW表面上の純水は除去され、乾燥処理が行われる。この場合、N

2ガス供給ノズル33を停止する時は、ウエハWの外周端面部より手前の位置(例えば外周端面部より10mm～20mm手前の位置)で停止する方が好ましい。ウエハWの外周端面部近傍まで移動すると、ウエハWの周囲にむやみにガスを吹き付けることになり、パーティクルを巻き上げる虞れがあるからである。こうして、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を停止位置で停止して、しばらくしてからウエハWの回転速度の減速を開始すると共に、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の後退を開始する。このような一連の処理は制御部40のメモリに予め入力し、記憶させたプログラムに基づいて行われる。

【0033】次に、上記洗浄方法における処理時間に対するウエハWの回転速度と、ウエハWに対するN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の位置と、N<sub>2</sub>ガスの噴射量との関係を、図7に示すタイミングチャートを参照して説明する。まず、処理開始0からt1までにウエハWの回転数を、静止状態から300 rpmまで加速した後、t2まで定速回転にする。このt1からt2までの間に薬液処理と洗浄処理を行い、純水供給ノズル32の後退と同時にN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33をウエハWの中心に移動させる。t2でウエハWの回転速度の加速を開始すると共に、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の移動を開始する。また、ガス噴射量がt2で適当な値例えば50リットル/分に達するように、その直前からN<sub>2</sub>ガスの供給を開始する。更にウエハWの回転数が3000 rpmに達したt3において加速をやめ、3000 rpmを維持するように定速回転にする。この時N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33は移動途中だが、上記の停止位置に到達するt4で移動を停止し、またN<sub>2</sub>ガスの供給も停止する。その後、t5において、ウエハWの回転速度を減速させると共に、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を後退させる。

【0034】この発明に係る液処理方法は、必ずしも上記洗浄方法のプログラムに基づくものではなく、別の洗浄方法のプログラムに基づいて行うこともできる。例えば図8に示すタイミングチャートに示すプログラムに基づいて行うことができる。すなわち、処理開始0からt1までにウエハWの回転数を、静止状態から300 rpmまで加速した後、定速回転にする。その後、時刻t2までに薬液処理と洗浄処理を終了させ、t2でN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の移動を開始すると共に、適当な値例えば240リットル/分という上記50リットル/分よりもかなり大きな噴射量でN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33からN<sub>2</sub>ガスを噴射させる。そしてt4でN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33が停止位置に達し、N<sub>2</sub>ガスの供給を停止する。また、ウエハWの回転速度を減速し始める。その後、ウエハWの回転が停止してから、t5において、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を基の位置へ後退させ始める。

【0035】上述したように、低速回転のウエハWに大流量のN<sub>2</sub>ガスを吹き付けると、ウォータマークを生じることなく、表面に深い凹凸部をもつウエハWをより確

実際に乾燥することができる。

【0036】上記二つの例のようにして、洗浄処理後にウエハWを回転させながらウエハW表面の中心から外周に向かってN<sub>2</sub>ガスを供給することにより、水、空気中の酸素及びシリコンの反応物の析出や水に含まれるシリカの析出等によるウォータマークの発生を防止することができ、パーティクルの発生を低減することができると共に、歩留まりの向上を図ることができる。

#### 【0037】◎第二実施形態

次に、この発明に係る液処理装置の第二実施形態について、図9に示す工程図に基づいて説明する。

【0038】第二実施形態は、上述したN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の下方側を、ウエハWに対して垂直な方向からN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の移動方向に、適当な傾斜角度 $\alpha$ （例えば約15°）だけ傾斜させるように形成した場合である。なお、傾斜角度 $\alpha$ は5°ないし45°の範囲とすることが好ましい。

【0039】この場合、スピナチャック10を回転させながら、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を、ウエハWの中心近傍で垂直状態から徐々に傾斜移動させ、角度が $\alpha$ になった時点で傾斜移動を停止させる（図9（a）参照）。その後、適当な速度でN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33をウエハWの外方部へ移動させ（図9（b）参照）、ウエハWの外周端面部の手前（例えば外周端面部より約10～20m手前の位置）に到達した時点でN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の移動を停止させる（図9（c）参照）。なおこの場合、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33のスキャン移動速度は20±5mm/秒とすることが好ましい。また、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の先端の噴出口からウエハWの表面までの距離は10～20mmの範囲とすることが好ましい。更に、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33の先端の噴出口の口径は4～16mmの範囲とすることが好ましい。

【0040】また、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33は、初めから角度 $\alpha$ だけ傾斜した状態であってもよい。その場合は、初期に噴射されるN<sub>2</sub>ガスがウエハWの中心部を吹き付けるように位置合わせをする必要がある。

【0041】なお、第二実施形態のその他の部分は上記第一実施形態と同様なので、同一部分には同一符号をしてその説明を省略する。

【0042】このように構成することにより、より効果的にウエハW上の洗浄液を除去することができるので、更に確実にウォータマークの発生を低減することができる。

#### 【0043】◎第三実施形態

次に、この発明の第三実施形態について、図10に示す工程図に基づいて説明する。

【0044】第三実施形態は、乾燥効率の向上と不活性ガスの消費量の低減を図るにした場合である。すなわち、まず、上記第一及び第二実施形態と同様に、ウエハWを所定回転数（例えば300rpm）にして薬液供給

ノズル31から薬液（例えばフッ酸溶液A）を供給してウエハW表面の自然酸化膜を除去する（図10（a）参照）。次に、純水供給ノズル32からウエハW表面に純水Bを供給してウエハW表面をリーンする（図10（b）参照）。

【0045】上記のようにしてウエハW表面に残存するフッ酸溶液を純水で置換して除去した後、純水供給ノズル32は待機位置に後退する。次に、ウエハWを高速回転（例えば3000rpm）して、ウエハW表面に付着する純水を遠心力の作用によって振り切る（図10（c）参照）。

【0046】次に、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33をウエハW表面の中央部から外周に向かって移動しながらN<sub>2</sub>ガスを供給（噴射）して（図10（d）参照）、ウエハW表面上の純水を除去（乾燥）する（図10（e）参照）。

【0047】上記のように、純水による洗浄処理後にウエハWを高速回転してウエハW表面上の純水を振り切ることにより、ウエハW表面上に付着する純水の量を少なくすることができる。したがって、以後のN<sub>2</sub>ガスの噴射による乾燥効率の向上が図ると共に、N<sub>2</sub>ガスの消費量の低減が図れる。

【0048】なお、上記説明では、N<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を垂直状態のまま移動させたが、勿論第二実施形態と同様にN<sub>2</sub>ガス供給ノズル33を傾斜させてもよい。

【0049】上記第一ないし第三実施形態のように構成される洗浄装置は単独で使用される他、以下に示すような半導体ウエハの洗浄処理システムに組み込まれて使用される。上記半導体ウエハの洗浄処理システムは、図11に示すように、被処理体であるウエハWを複数枚（例えば25枚）収納したカセットCが外部から搬送されて載置されるウエハWの搬出入ポート50と、水平（X, Y）方向、回転（θ）方向に移動自在な受け渡しアーム51と、Y, θ及びZ（高さ）方向に移動自在なメインアーム52とを具備している。また、この洗浄処理システムには、メインアーム52の搬送路53に沿う一側側には、裏面洗浄部54、洗浄乾燥部55及びAPM処理部56が配設され、搬送路53に沿う他側側には、HPM処理部57及びこの発明に係る液処理装置であるフッ酸処理部58が配設されている。

【0050】上記のように構成される洗浄処理システムにおいて、その処理手順を図12に示すフローチャートに基づいて説明する。まず、処理対象であるウエハW表面の薄膜の性質に応じて適当なプログラムを制御部40のメモリに予め入力し、記憶させる（S1）。搬出入ポート50に搬入されたカセットC内のウエハWは、受け渡しアーム51を介してメインアーム52に受け渡され、各処理部に順次搬送される。すなわち、ウエハWは、まず裏面洗浄部54にてウエハWの裏面が洗浄液（例えば純水）で洗浄され（S2）、次いでAPM処理部56にてAPM溶液（アンモニア、過酸化水素水及び純水）

混合溶液)によりパーティクルの除去が行われる。APM処理されたウエハWは、続いてHPM処理部57でHPM溶液(塩酸、過酸化水素水及び純水の混合溶液)により金属汚染の清浄が行われる(S3)。更に、メインアーム52によってウエハWをフッ酸処理部58に搬入し(S4)た後、スピンドルチャック10を例えば300rpmの回転速度で回転させる(S5)。この後、上述したように、フッ酸溶液により自然酸化膜の除去が行われる(S6)と共に、純水の供給によりウエハW表面に残存するフッ酸溶液を純水で置換してフッ酸溶液を除去し(S7)た後、ウエハWを300rpmで回転させたまま、ウエハWの表面の中心部から外周に向かってN<sub>2</sub>ガスを供給して、乾燥処理が行われる(S8)。そして、ウエハWの回転を停止し(S9)、ウエハWをフッ酸処理部58から搬出する(S10)。上記のように処理した後、最後に洗浄乾燥部55にて純水で最終洗浄され乾燥される。また、上記処理手順のうち、この発明に係る液処理方法の説明は、図8のプログラムに基づいて行つたが、図7に示したプログラムに基づいて行ってよい。

【0051】なお、上記実施形態では、この発明に係る液処理装置が半導体ウエハの洗浄装置に適用した場合について説明したが、必しも半導体ウエハの洗浄に限定されるものではなく、例えばLCD基板の洗浄処理においても適用できることは勿論である。また、被処理体の処理される側の表面は、パターン化した薄膜例えばシリコン酸化膜、シリコン窒化膜又はポリシリコン膜等が形成されていてもよく、あるいは薄膜を形成していない化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing)された平滑面であってもよい。更に、上記説明では薬液がフッ酸溶液である場合について説明したが、フッ酸溶液以外の薬液を用いてもよく、また、上記実施形態では不活性ガスがN<sub>2</sub>ガスである場合について説明したが、N<sub>2</sub>ガスと、それ以外の不活性ガス例えばAr、He、CO<sub>2</sub>及び空気の中から1又は2種以上のガスを選んで用いることも可能である。

#### 【0052】

【実施例】次に、この発明の実施形態の一例の実施例と、不活性ガスを用いずに乾燥処理を行う比較例1及び被処理体例えばウエハWの中心部に不活性ガスを供給して乾燥処理を行う比較例2とを比較して、ウエハW表面に残存するウォーターマークの残存量を調べるための実験を行つた結果について説明する。

#### 【0053】★実験条件

##### ①フッ酸溶液濃度

フッ酸溶液(50重量%)：水=1:10

##### ②処理プロセス

フッ酸処理した後、純水によりリーン処理し、その後、スピンドル乾燥又はN<sub>2</sub>ガスの供給により乾燥処理を行う

##### ③評価対象試料

8インチウエハ：図15(a)の断面構造の0.8μmのライン及びスペースパターン

#### ④ウォーターマーク測定方法

測定機：金属顕微鏡【オリンパス工学工業(株)製】

測定倍率：×200(接眼×10、対物×20)

#### ⑤実施例

- ・N<sub>2</sub>ガス流量：240リットル/分
- ・N<sub>2</sub>ガス供給ノズルのスキャン速度：20mm/sec
- ・ウエハ回転数：最高3000rpm
- ・吐出時間：5秒

#### 比較例1

- ・ウエハ回転数：最高3000rpm

#### 比較例2

- ・N<sub>2</sub>ガス供給量：240リットル/分
- ・ウエハ回転数：最高3000rpm。

【0054】上記実験条件の下で実験を行つて、図13に示すように、ウエハWの9ポイントの5mm平方のチップにおけるウォーターマークの個数を調べたところ、実施例のものにおいては、図13(a)に示すように、各ポイントにおけるウォーターマークの個数は零であった。これに対し、N<sub>2</sub>ガスを供給せずにウエハWの回転のみで乾燥を行つた比較例1においては、図13(b)に示すように、各ポイントにおけるウォーターマークの個数が多い箇所では3桁に達し、1ポイントの平均のウォーターマークの個数は、94.1個/チップであった。また、ウエハWの中心部にN<sub>2</sub>ガスを供給して乾燥する比較例2においては、図13(c)に示すように、ウエハWの中心側にウォーターマークの残存が生じ、1ポイントの平均のウォーターマークの個数は、3.4個/チップであった。

#### 【0055】

【発明の効果】以上に説明したように、この発明によれば、被処理体の表面の凹部に洗浄液が球状になって残存することなく速やかに除去できるので、例えば純水中のシリカの析出や反応生成物の析出が実質的に起こらなくなり、ウォーターマークの発生及びパーティクルの発生を低減することができると共に、歩留まりの向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る液処理装置の第一実施形態を半導体ウエハの洗浄装置に適用した場合の要部を示す断面図である。

【図2】図1の概略平面図である。

【図3】この発明における薬液供給ノズル、洗浄液供給ノズル及び不活性ガス供給ノズル及びその制御部を示す概略構成図である。

【図4】図1の要部を拡大した平面図である。

【図5】図4の側面図である。

【図6】この発明の処理手順を示す工程図である。

【図7】この発明に係る液処理方法の一例において、処理時間に対するウエハの回転数と、ウエハに対するN2ガス供給ノズルの位置と、N2ガスの噴射速度との関係を示すタイミングチャートである。

【図8】この発明に係る液処理方法のその他の例において、処理時間に対するウエハの回転数と、ウエハに対するN2ガス供給ノズルと、N2ガス噴射速度との関係を示すタイミングチャートである。

【図9】この発明の第二実施形態の処理手順を示す工程図である。

【図10】この発明の第三実施形態の処理手順を示す工程図である。

【図11】この発明に係る液処理装置を組み込んだ半導体ウエハの洗浄処理システムを示す概略平面図である。

【図12】この発明に係る液処理装置を組み込んだ半導体ウエハの洗浄処理システムの処理手順を示すフロー

チャートである。

【図13】この発明の実施例と比較例について洗浄の評価の結果を示す説明図である。

【図14】従来の洗浄方法を示す工程図である。

【図15】洗浄されるウエハの表面構造の例を示す拡大断面図である。

#### 【符号の説明】

A フッ酸溶液（薬液）

B 純水（洗浄液）

W 半導体ウエハ（被処理体）

10 スピンチャック（回転保持手段）

31 薬液供給ノズル（薬液供給手段）

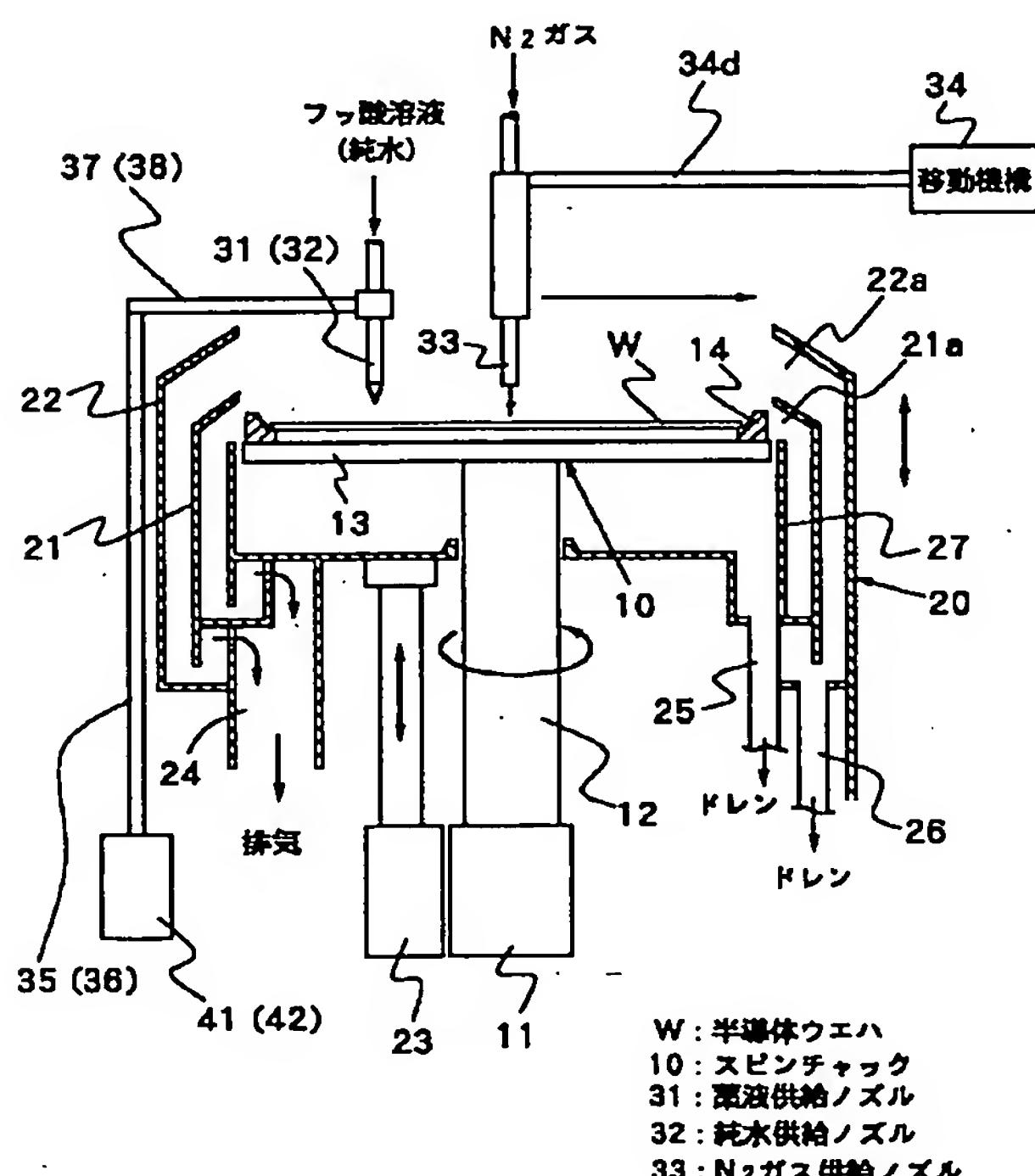
32 純水供給ノズル（洗浄液供給手段）

33 N2ガス供給ノズル（不活性ガス供給手段）

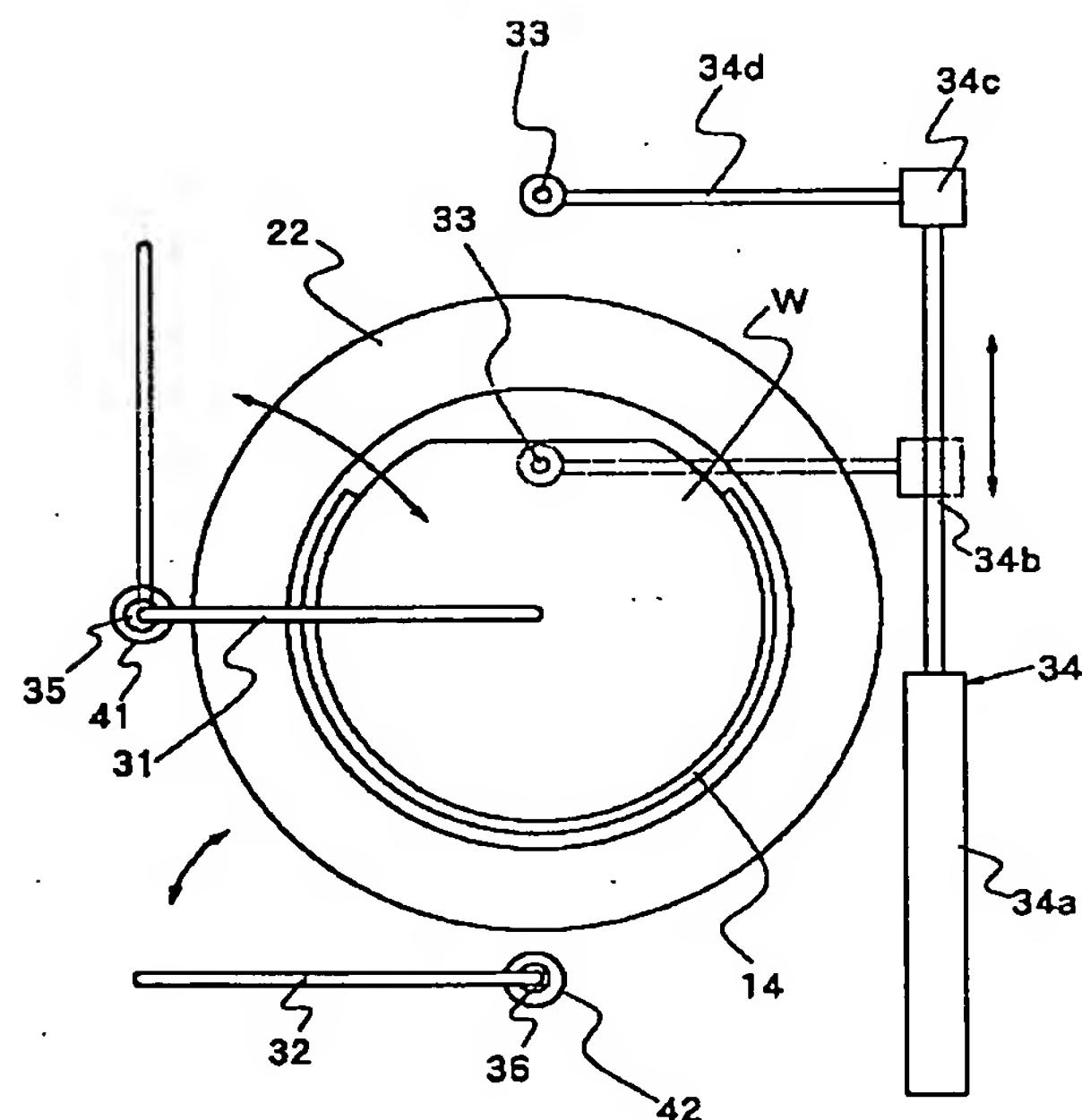
34 移動機構

40 制御部

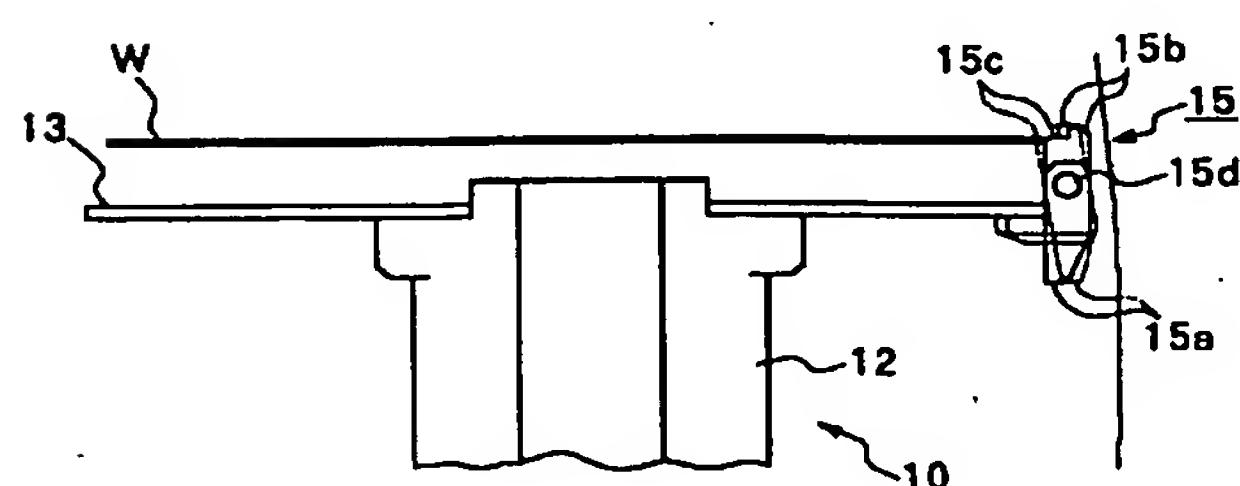
【図1】



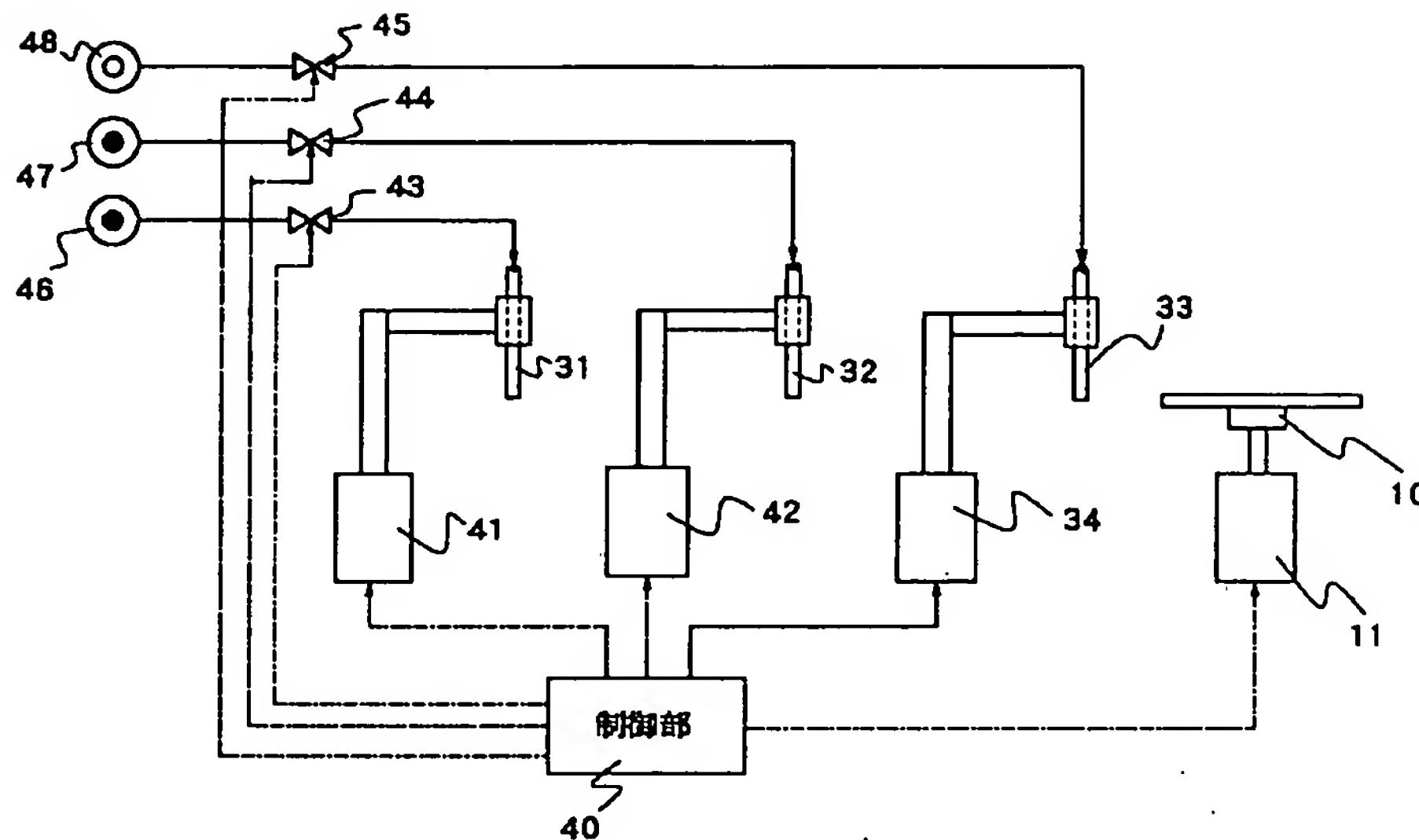
【図2】



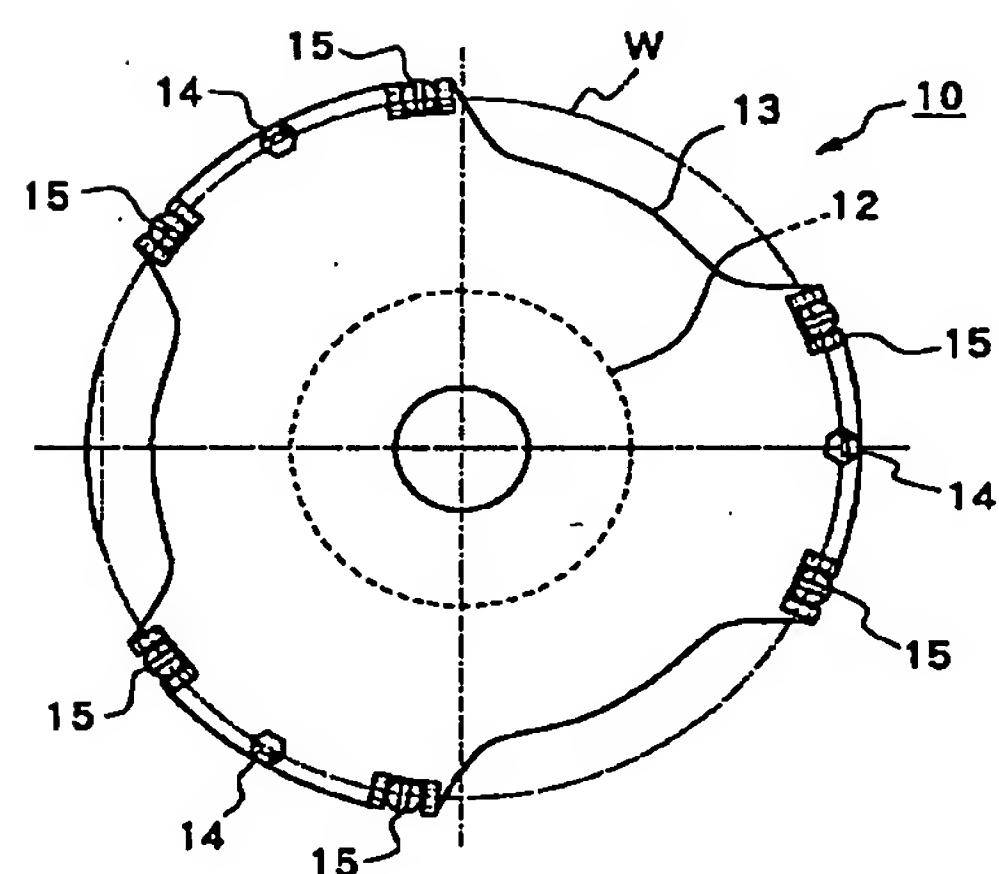
【図5】



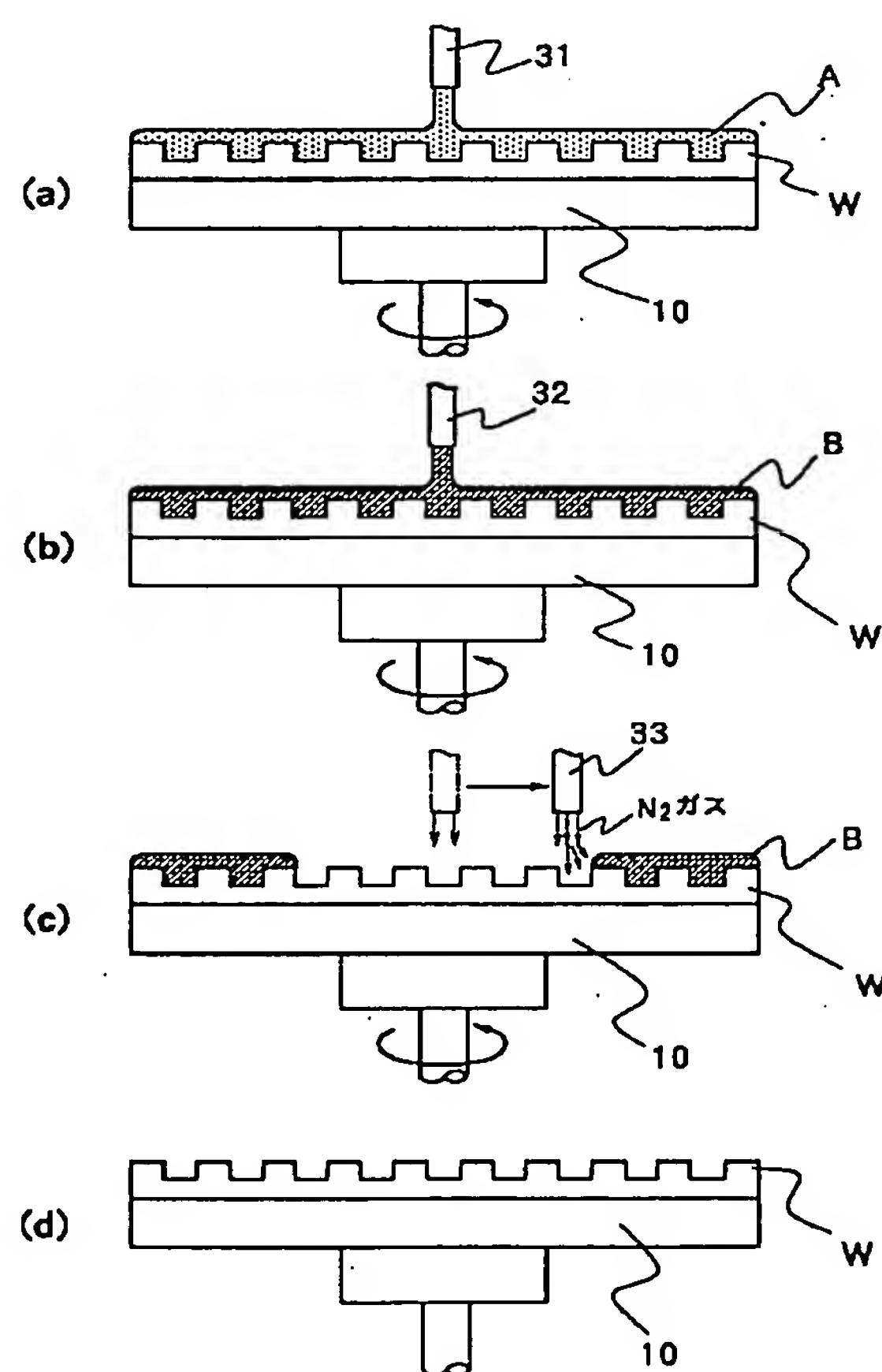
【図3】



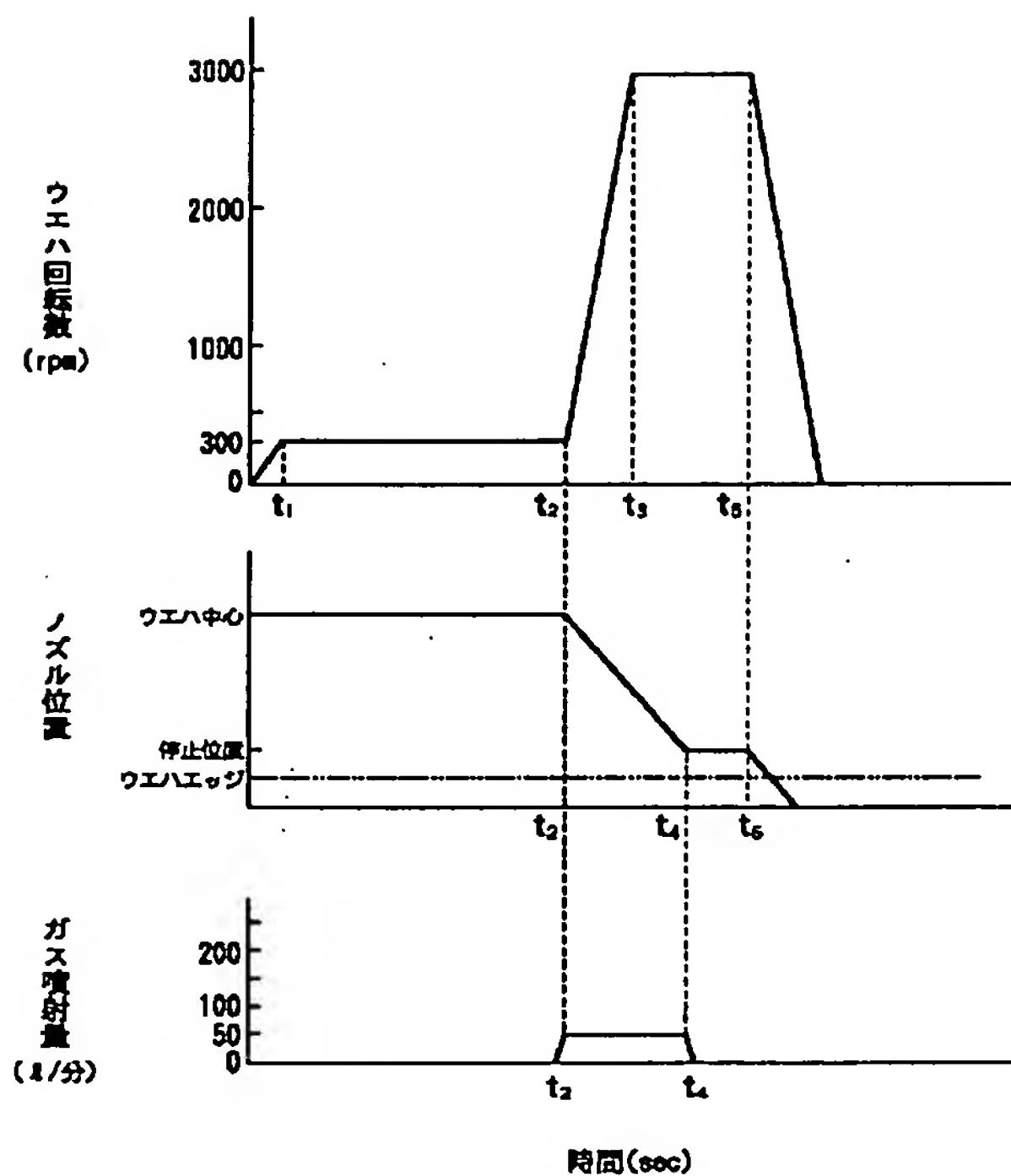
【図4】



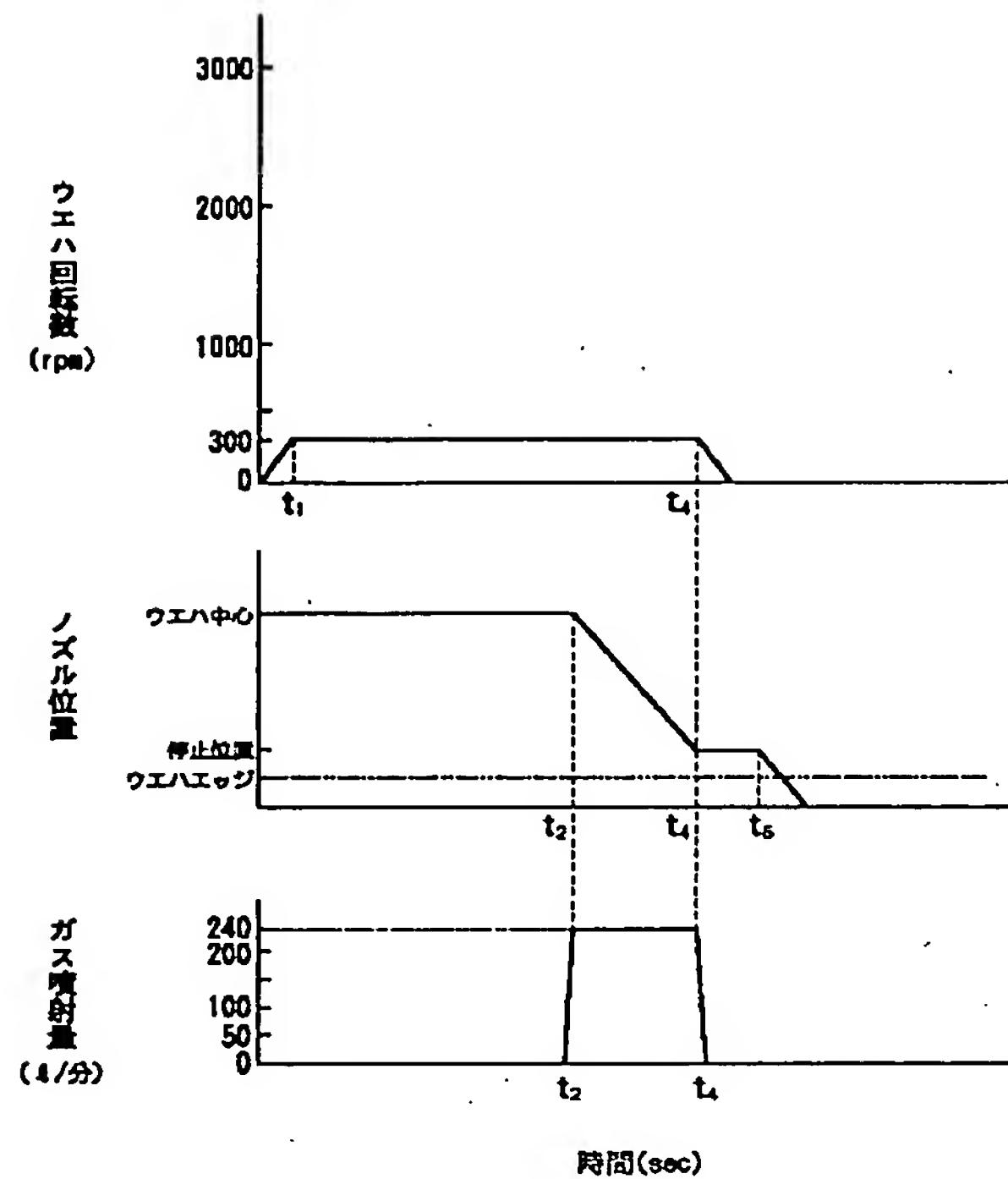
【図6】



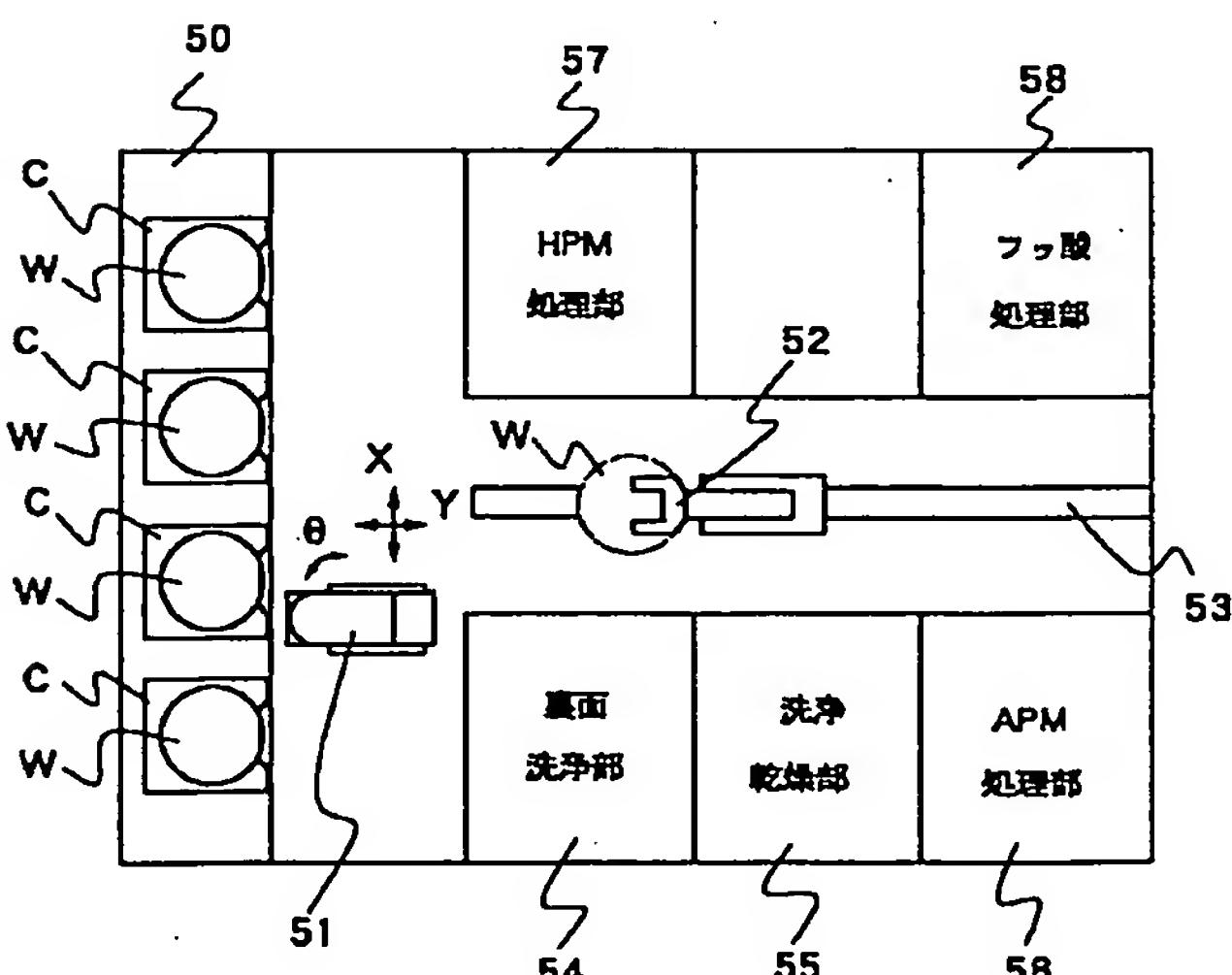
【図7】



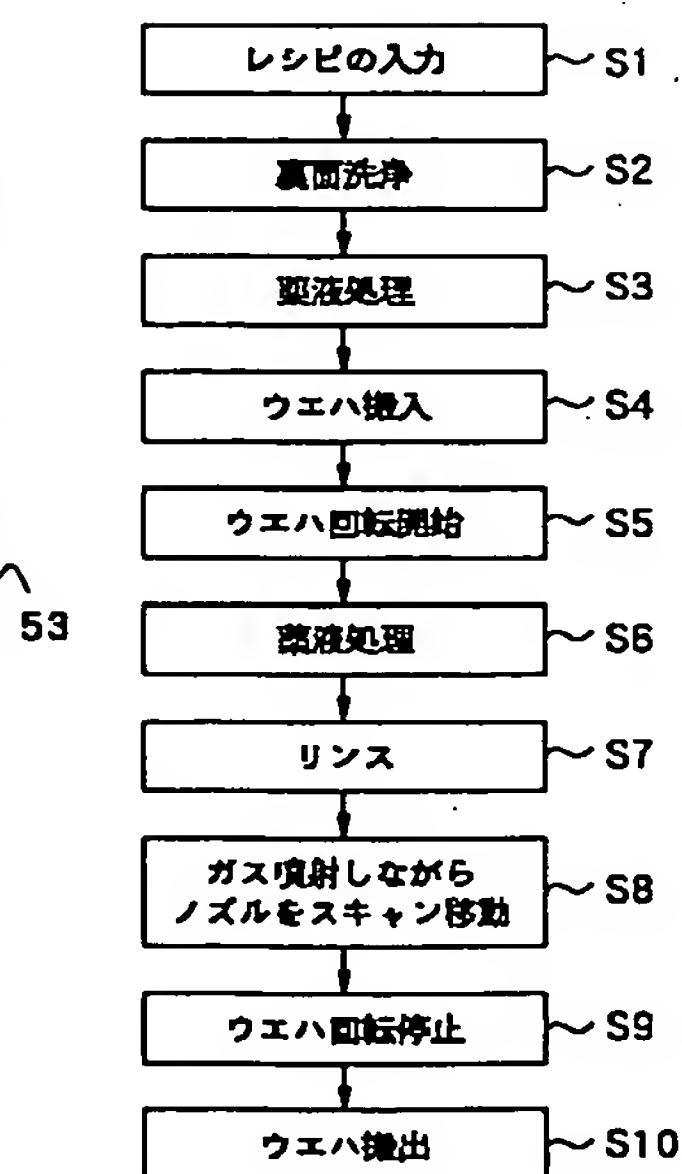
【図8】



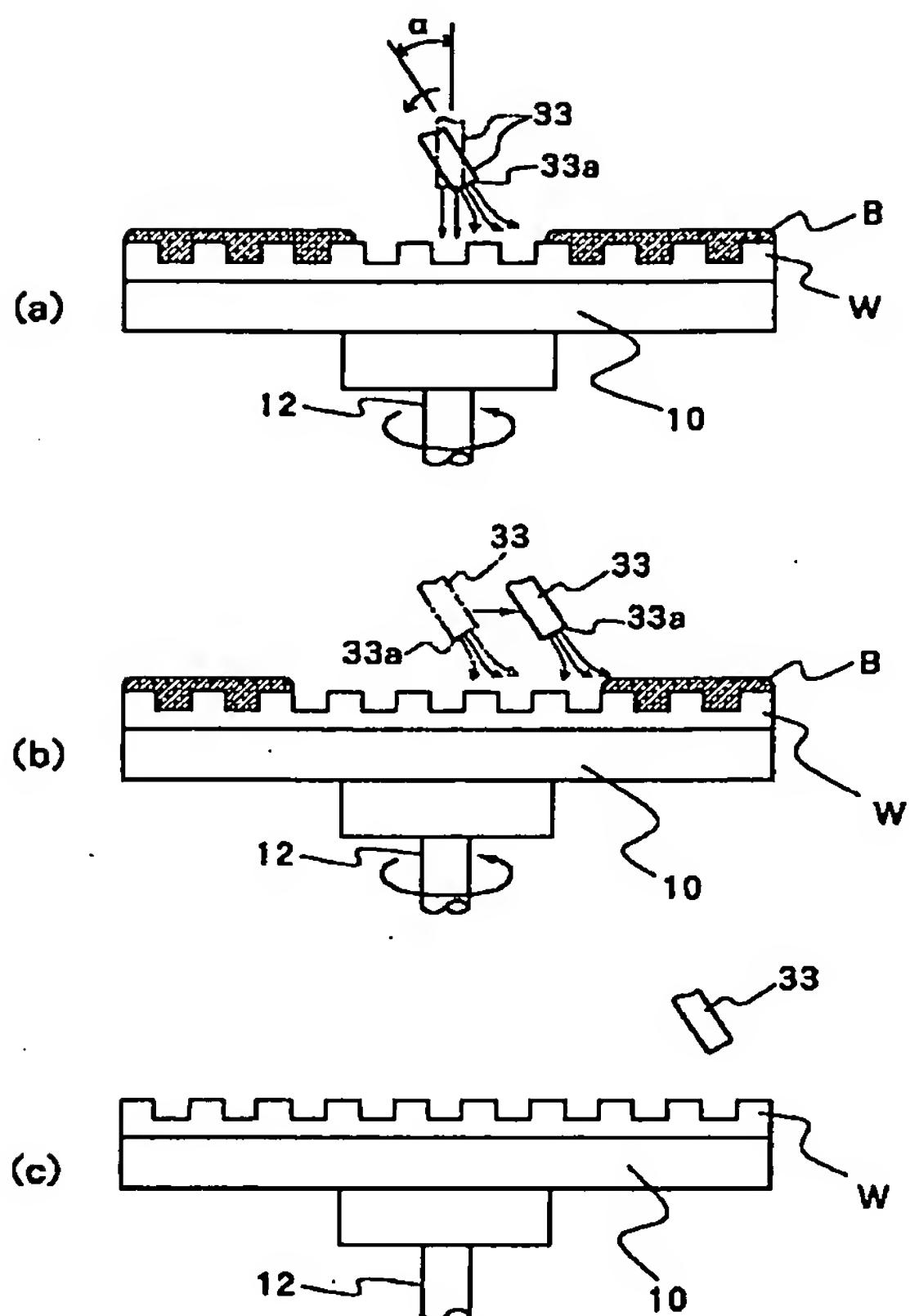
【図11】



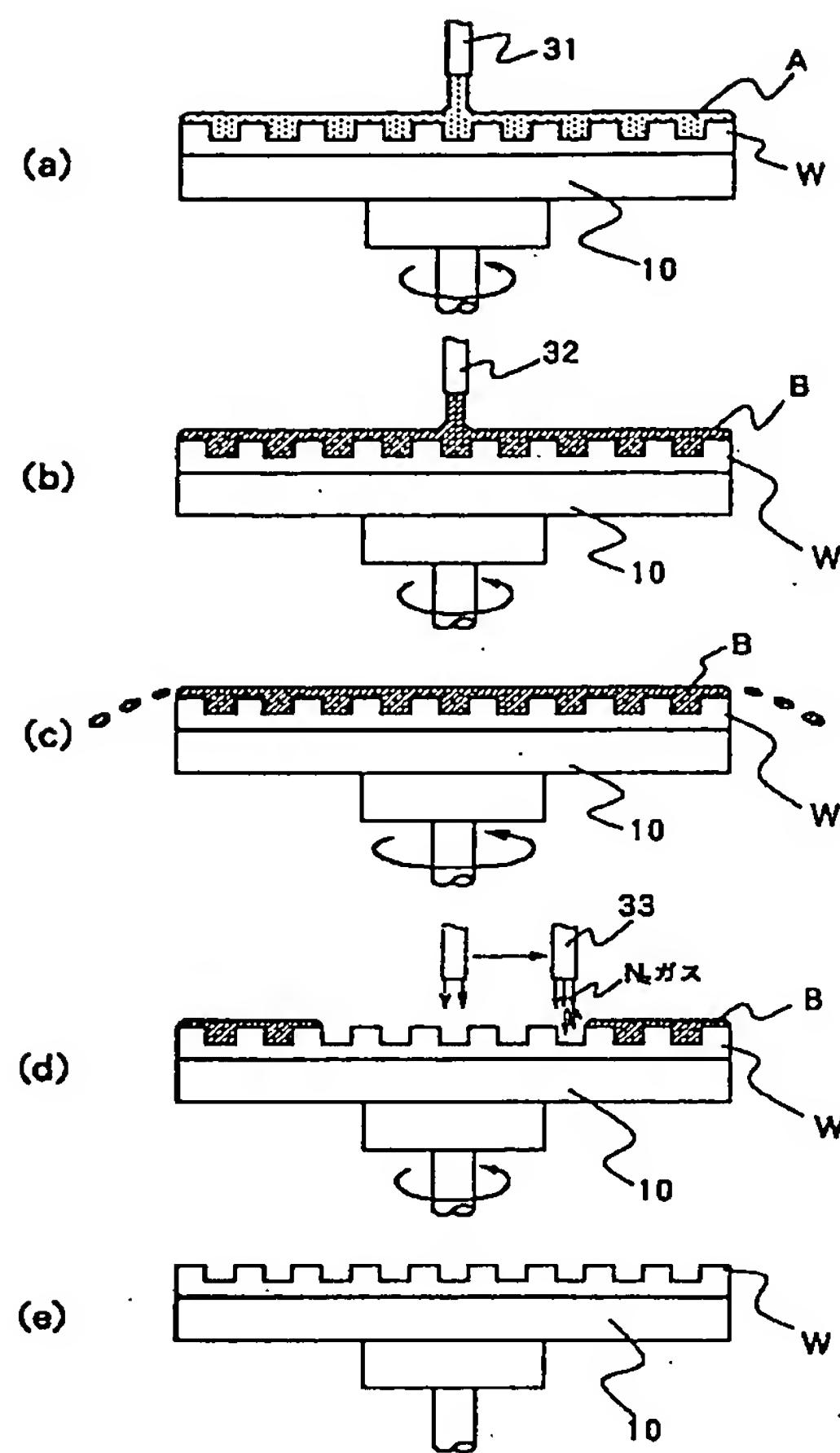
【図12】



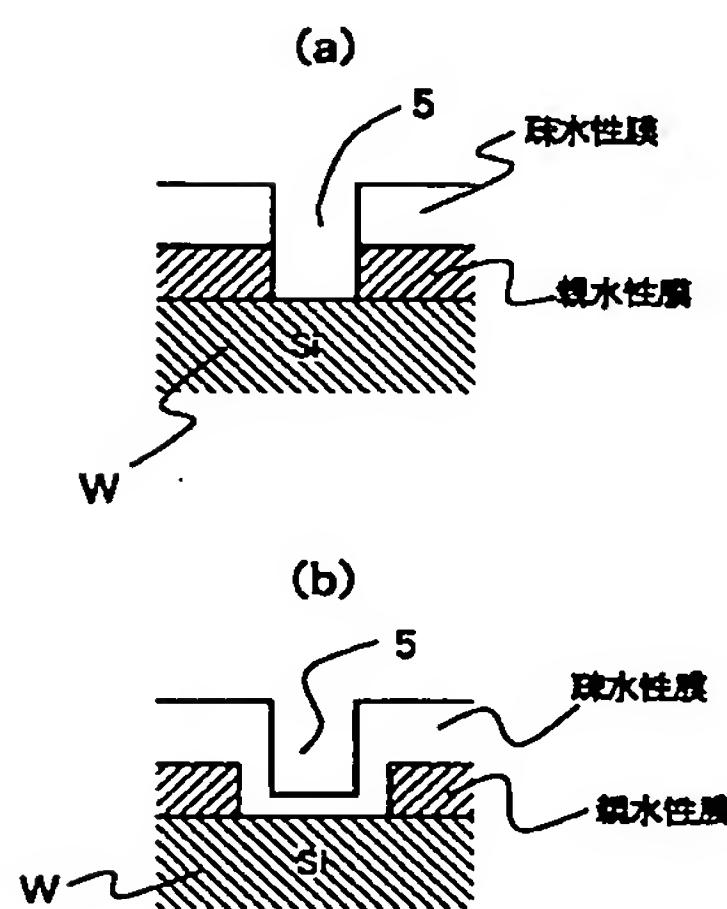
【図9】



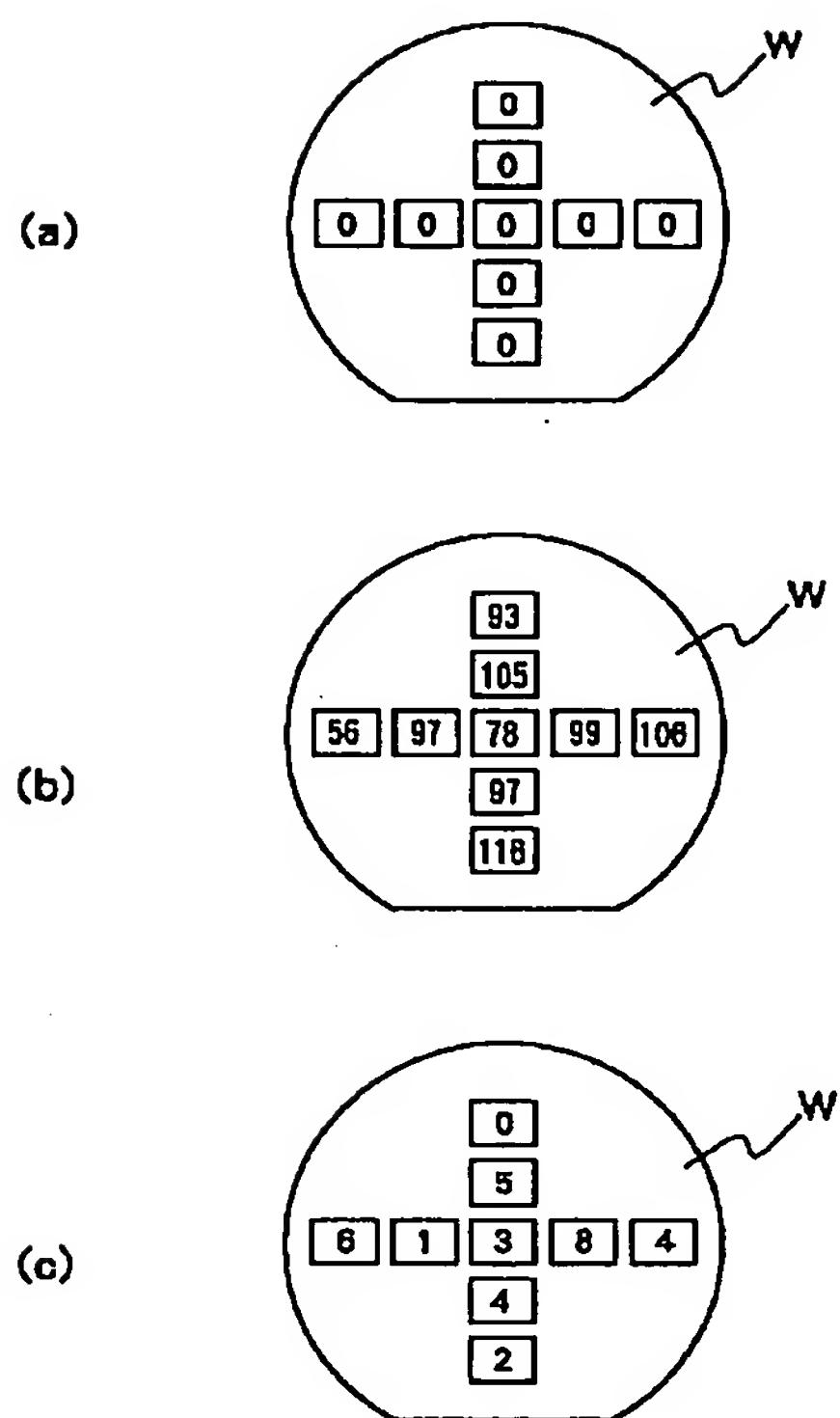
【図10】



【図15】



【図13】



【図14】

